

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АКТИВАТОРА И СОАКТИВИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОФОСФОРА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА
КАЛЬЦИЯ**

Т.М. Ботвина

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Н. Мишенина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: shaldyata@mail.ru

**INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF ACTIVE DOPANT AND CO-DOPANT ON THE
LUMINESCENT PROPERTIES OF THE PHOSPHOR BASED ON CALCIUM ALUMINATE**

T.M. Botvina

Scientific Supervisor: Ph.D., Associate Professor L.N. Mishenina

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: shaldyata@mail.ru

Abstract. *In the present study the luminescent properties of calcium aluminate activated by Eu^{3+} and Dy^{3+} ions are investigated. The phosphor on the basis of calcium aluminate was obtained via citric-nitrate sol gel method using a microwave radiation. It was determined by X-ray diffraction method and by electron microprobe analysis that rare earth elements (REE) ions incorporate into lattice of calcium aluminate and don't form own phases. Luminescent properties of calcium aluminate activated by REE ions were studied by spectrofluorimeter. Luminescent spectrum of $\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$ contains five bands groups of emission between 580–710 nm which correspond to $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$ transitions of Eu^{3+} ($\lambda=254$ nm). Present maxima lie in the red area of the spectrum and determine the obtainment of red glow phosphor. Excitation spectrum of $\text{Ca}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$ contains two bands with maxima at 240 and 380 nm. Exciting the sample by the far ultraviolet (240 nm), two bands with maxima at 420 and 490 nm conditioning a blue glow of phosphor under overlapping of violet ($^4\text{G}_{11/2} - ^6\text{H}_{15/2}$ transition of Dy^{3+}) and blue-green ($^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{15/2}$ transition of Dy^{3+}) radiations, respectively, were observed. Exciting the sample by the near ultraviolet (380 nm), one intense band at 420 nm and bright violet glowing were observed. Emission spectrum of the phosphor obtaining by co-activation of calcium aluminate by two test REE ions is identical to the emission spectrum of calcium aluminate activated by Dy^{3+} ions. Transitions of Eu^{3+} in this case are not observed. Nevertheless, the increase of band intensity conditioning more bright violet glowing was observed.*

Введение. Многообразие сфер применения люминесцентных материалов привлекает внимание исследователей-материаловедов к созданию новых неорганических систем, излучающих свет в видимом диапазоне, и поиску новых технологий получения кристаллофосфоров, улучшающих эксплуатационные характеристики и снижающих себестоимость конечного продукта.

Данная работа посвящена исследованию люминесцентных свойств кристаллофосфоров на основе алюмината кальция, активированного ионами европия(III) и диспрозия(III), а также соактивированного двумя редкоземельными ионами (РЗЭ) одновременно.

Материалы и методы исследования. Для получения кристаллофосфоров на основе алюмината кальция в качестве исходных компонентов использовали нитрат алюминия девятиводный, нитрат кальция четырехводный и лимонную кислоту, растворенные в минимальном количестве дистиллированной воды. Оксиды РЗЭ растворяли в концентрированной азотной кислоте и добавляли к ранее полученным водным растворам. Смесь перемешивали в течение 1,5 ч и подвергали микроволновой обработке при 360 Вт для удаления растворителя и увеличения скорости поликонденсации. После перехода аморфного геля в твердый порошок образец отжигали в муфельной печи при 1200 °С для получения кристаллического продукта. Идентификацию продукта проводили методом рентгенофазового анализа (Rigaku MiniFlex 600, $\text{CuK}\alpha$ – излучение, скорость съемки 2 °/мин.) и микрорентгеноспектрального анализа (Quantax–70). На спектрофлуориметре (Cary Eclipse) исследовали люминесцентные свойства полученных систем.

В работе [1] показано влияние количества ионов европия на интенсивность люминесценции алюминатных кристаллофосфоров. Исходя из приведенных данных, максимальную интенсивность излучения наблюдали при количестве ионов Eu^{3+} , равном 5 мол.%. В связи с этим, в настоящей работе исследовали люминесцентные свойства следующих кристаллофосфоров: $\text{Ca}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_{0,95}\text{Eu}_{0,025}\text{Dy}_{0,025}\text{Al}_2\text{O}_4$.

Результаты. По результатам рентгенофазового анализа установили, что ионы РЗЭ встраиваются в решетку алюмината кальция, незначительно искажая параметры решетки и не образуя собственных фаз, что позволяет говорить об образовании твердых растворов замещения. Результаты микрорентгеноспектрального анализа показали равномерное распределение ионов активаторов в матрице люминофора.

Спектр люминесценции $\text{Ca}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_4$, представлен на рисунке 1. Спектр возбуждения образца содержит две полосы при 240 и 380 нм. При возбуждении образца излучением с длиной волны $\lambda=240$ нм (рис. 1а, линия 1) наблюдали две полосы с максимумами при 420 и 490 нм, характеризующих синее свечение люминофора, обусловленное наложением фиолетового (${}^4\text{G}_{11/2} - {}^6\text{H}_{15/2}$ переход ионов Dy^{3+}) и сине-зеленого (${}^4\text{F}_{9/2} - {}^6\text{H}_{15/2}$ переход ионов Dy^{3+}) излучения. Возбуждая образец излучением с длиной волны $\lambda=380$ нм (рис. 1б, линия 1), наблюдали одну интенсивную полосу при 420 нм и яркое фиолетовое свечение.

Спектр люминесценции $\text{Ca}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_4$, полученный при возбуждении единственно возможной длинной волны равной 254 нм, содержит пять групп полос с максимумами излучения между 580–710 нм, которые соответствуют ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$ переходам ионов Eu^{3+} . Излучение небольшой интенсивности при 580 нм обусловлено ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$ переходами. Полоса, обладающая чуть большей интенсивностью и лежащая при 590 нм, связана с магнитно-дипольными переходами ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$, а в диапазоне 610–621 нм наблюдается самый интенсивный переход, соответствующий электродипольным ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ переходам иона Eu^{3+} , которые преобладают для исследуемых люминофоров. Также интенсивные полосы наблюдаются при 698–710 нм, характеризующие ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_4$ переходы. Две небольших полосы, лежащих в диапазоне 650–660 нм, соответствуют ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_3$ переходам. Данные максимумы лежат в красной области спектра.

Спектр испускания люминофора $\text{Ca}_{0,95}\text{Eu}_{0,025}\text{Dy}_{0,025}\text{Al}_2\text{O}_4$ идентичен спектру испускания алюмината кальция активированного ионами диспрозия (III). Люминесценция наблюдается при возбуждении образца длиной волны 240 нм (рис.1а, линия 2) и 380 нм (рис.1б, линия 2). Переходов иона

Eu^{3+} не обнаружено. Однако при использовании соактиватора наблюдали увеличение интенсивности переходов ионов Dy^{3+} , обуславливающих более яркое фиолетовое свечение.

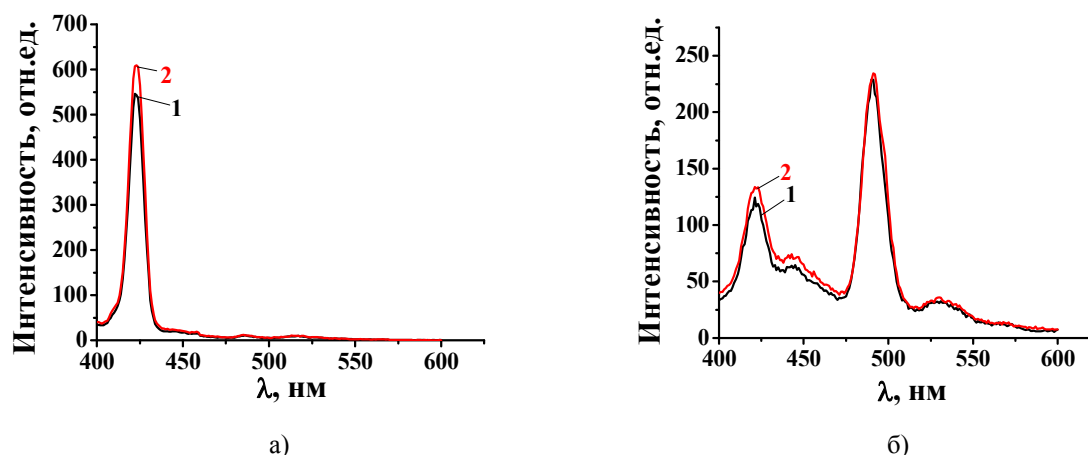


Рис. 1. Спектры люминесценции $\text{Ca}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_4$ (линия 1), $\text{Ca}_{0,95}\text{Eu}_{0,025}\text{Dy}_{0,025}\text{Al}_2\text{O}_4$ (линия 2), полученные при длине волны возбуждения а) 240 нм; б) 380 нм

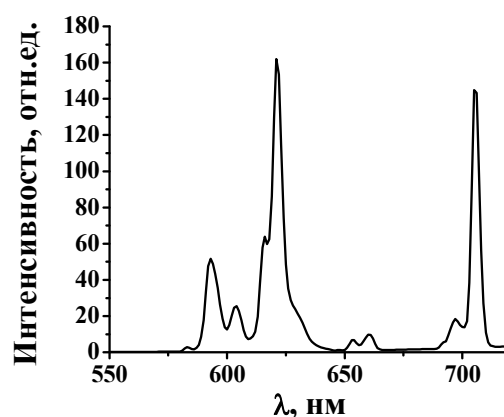


Рис. 2. Спектр люминесценции $\text{Ca}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($\lambda_{\text{возб.}} = 254$ нм)

Закключение. В работе исследованы люминесцентные свойства алюмината кальция, полученного путем активации ионами европия(III) и диспрозия(III) и путем их совместного соактивирования. Получен люминофор красного свечения состава $\text{Ca}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_4$ и люминофор яркого фиолетового свечения $\text{Ca}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_4$. При соактивировании алюмината кальция ионами Dy^{3+} и Eu^{3+} наблюдали свечение, обусловленное переходами ионов диспрозия(III). Ионы европия(III) не проявляют собственных излучательных переходов, но влияют на интенсивность свечения кристаллофосфора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ботвина Т.М. Исследование зависимости интенсивности излучения кристаллофосфора на основе алюмината кальция от концентрации иона активатора Eu^{3+} / Т.М. Ботвина, Л.А. Селюнина // Сборник тезисов XV Конференции молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники". – Москва, 2016. – с.37–38.